УДК 541.1

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ЧАСТИЦ В ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕМ РАСТВОРЕ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК In_2O_3:Sn и SnO_2:Sb

С.А. Кузнецова*, Т.Д. Малиновская**, В.И. Сачков***

*Томский государственный университет
**Сибирский физико-технический институт
***Томский политехнический университет
E-mail: malin@elefot.tsu.ru

Из пленкообразующих растворов комплексных соединений In^{3+}, Sn^{4+} а также Sn^{4+}, Sb^{3+} с ацетилацетоном способом "dip-coating" получены тонкие пленки In_2O_3:Sn и SnO_2:Sb. Методами ИК-, УФ-спектроскопии и вискозиметрии установлено строение комплексных частиц в ацетилацетоновом растворе. Изучены оптические, электрофизические свойства и морфология оксидных пленок. Показано влияние строения пленкообразующих растворов комплексных соединений на морфологию и свойства пленок In_2O_3:Sn и SnO_2:Sb.

Работы по изучению и внедрению комплексных соединений в технологию тонких оксидных пленок, а также по исследованию процессов, протекающих в пленкообразующих растворах комплексных соединений (ПОРКС), представляют большой практический интерес. Среди перспективных комплексных соединений исследователи выделяют β-дикетонаты [1, 2]. Данная работа посвящена изучению влияния состава и строения ацетилацетонового ПОРКС на морфологию и свойства оксидных пленок In_2O_3:Sn и SnO_2:Sb. Такие пленки обладают электронной проводимостью и характеризуются хорошей прозрачностью при высокой проводимости и находят широкое применение в производстве прозрачных, электропроводящих, теплоотражающих, а также газочувствительных материалов [3].

Экспериментальная часть

Пленки In_2O_3:Sn и SnO_2:Sb получали вытягиванием из пленкообразующего раствора (метод "*dip-coating*") индия (III), олова (IV) и сурьмы (III) с ацетилацетоном (Насас). В качестве подложек использовали полированный поликристаллический кварц. Скорость вытягивания составляла 2 мм/с. Термическую обработку образцов, после предварительной сушки, проводили в муфельной печи при температуре 873 K со скоростью нагрева 2 град/мин. Содержание олова и сурьмы в оксидных пленках составляло 13 ат. %.

ПОРКС готовили путем растворения хлоридов In^{3+} и Sn^{4+} (ПОРКС-1), а также Sn^{4+} и Sb^{3+} (ПОРКС-2) в Насас. Концентрация солей $InCl_3$, $SnCl_4$ составляла 0,12 моль/л. Процесс растворения проводили при 333 K в термостате с обратным холодильником до глубокого потемнения растворов. В этих условиях Насас по отношению к катионам ведет себя не только как растворитель, но и как лиганд.

Состав ПОРКС исследовали методами ИК-, УФ-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-29 в области волновых чисел от 400 до 4200 см$^{-1}$, УФ-спектры – на спектро-

фотометре СФ-20 в области длин волн 220...340 нм относительно Hacac. Пленкообразующую способность оценивали по значению вязкости. Вязкость определяли при 298 К на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляров 1,31 и 0,99 мм.

Состав пленок определяли методом рентгено-фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α-излучение, Ni-фильтр). Пленки представляют собой твердые растворы на основе оксидов индия или олова соответственно, и являются полупроводниками *n*-типа. Поверхностное сопротивление оценивали с помощью вольтметра ВК7-9; прозрачность пленок – спектрофотометром ИКС-3. Исследование морфологии поверхности и толщины проводили методом трехмерной бесконтактной профилометрии на приборе MICRO MEASURE 3D-station.

Результаты и их обсуждение

С целью изучения составов ПОРКС-1, 2, в работе исследованы ИК-спектры ацетилацетоновых растворов Sn^{4+} и Sb^{3+}. Зарегистрирован набор основных колебаний характеристических групп (табл. 1). В ацетилацетоновом растворе Sb^{3+} отсутствовала диффузионная полоса поглощения –OH группы енольной формы (3200...2500 $см^{-1}$) [4], Hacac и присутствовала полоса поглощения (C=O+C=C) хелата при 1481 $см^{-1}$. В ИК-спектре раствора Sn^{4+} обнаружено колебание диффузионной полосы поглощения –OH группы (2680 $см^{-1}$) и не обнаружено поглощение (C=O+C=C) групп хелатной структуры. Сгласно ИК-спектрам этих двух растворов в ацетилацетоновом растворе Sn^{4+} присутствуют комплексные частицы $[Sn(Hacac)_n]^{4+}$, где Hacac связан с ионом олова (IV) кетонной и недиссоциированной енольной формами, а в ацетилацетоновом растворе Sb^{3+} комплексную частицу можно представить как $[Sb(acac)_m(Hacac)_n]^{2+}$. Строение комплексных частиц представлено на рис. 1. Анализ ИК-спектров ПОРКС-1, 2 (табл. 1) указывает на наличие колебания C=O группы (1725...1683 $см^{-1}$) кетонной формы, C=O групп (1548...1520 $см^{-1}$) енольной недиссоциированной формы [5, 6]. В ИК-спектре ПОРКС-2, где присутствуют ионы Sn^{4+} совместно с Sb^{3+}, наблюдается полоса колебаний C=O групп енольной формы диссоциированного ацетилацетона хелатной структуры (1450 $см^{-1}$), связанного с ионом Sb^{3+} в комплексной частице. Следовательно, в ПОРКС-2 помимо комплексного иона $[Sn(Hacac)_n]^{4+}$ присутствует комплексный ион $[Sb(acac)_m(Hacac)_n]^{2+}$ (рис. 1). ПОРКС-1 представляет собой раствор комплексных частиц $[Sn(Hacac)_n]^{4+}$ и $[In(Hacac)_n]_{3+}$ (рис. 1).

На такое строение комплексных частиц в ПОРКС указывают и их спектры поглощения в УФ-области. Из них видно (рис. 2), что ПОРКС-1 (кривая 1) в УФ-области имеет один широкий максимум поглощения в области длин волн от 270 до 275 нм. Согласно литературным данным [5], эта полоса поглощения вызвана π–π* переходом Hacac и характеризует его кето-енольное равновесие, где енольная форма недиссоциированна (рис. 1, *а, б*). В спектре поглощения ПОРКС-2 помимо полосы поглощения с максимумом в области длин волн 200...275 нм обнаружена полоса с максимумом на 290 нм, обусловленная π–π* переходом диссоциированной енольной формы ацетилацетона ($acac^-$) [7] (рис. 1, *с*).

Таблица 1. *Основные характеристические колебания ПОРКС-1, 2, а также растворов хлоридов Sn^{4+} и Sb^{3+} в ацетилацетоне*

Характеристическая группа	Растворы и их характеристические колебания, $см^{-1}$			
	Sn^{4+}	Sb^{3+}	ПОРКС-1	ПОРКС-2
(OH) диффузн. енол	2680	–	2580	2675
(C=O) кетон	1725	1715	1725	1747, 1683
(C=O) + (C=C) енол	1540	1534	1548	1520
(C=O) + (C=C) хелат	–	1481	–	1493
(C-OH) + (CH_3)	1364 1310 1254	1365 1310 1257	1362 1315 1256	1400 1362 1251
(C–OH) + (C–C)	1173 1018 970 933	1170 1019 976 934	– – 967 932	1174 – – 925
π (CH)	807	806	797	792
Деформац. кольца + (Me–O)	666 564 553	673 563 546	664 – 549	– 575 549

На практике критерием пленкообразующей способности ПОРКС, а также их устойчивости служит вязкость растворов. Значения кинематической вязкости (η) ПОРКС-1, 2 подтверждают их пленкообразующую способность (η=1,19...1,27 $мм^2/с$) [8]. При этом в стабильной области пленкообразования вязкость растворов практически одинакова (η=1,230±0,004 $мм^2/с$), но характер ее изменения во времени отличается. Как видно из рис. 3 в ПОРКС-1 на вторые сутки вязкость незначительно уменьшается и стабилизируется к пятым суткам. В ПОРКС-2 вязкость, проходя через максимум (кривая 2, рис. 3), стабилизируется на 8-е сутки. Так как при

Рис. 1. *Структура комплексных частиц в ПОРКС*

сравнении ИК-спектров ПОРКС-1, 2, снятых в первый день их приготовления и через 20 дней, никаких изменений не наблюдается, то изменение вязкости может быть связано только с перестройкой растворителя и комплексных частиц [9], а также образованием полимерных ассоциатов -Ме-Насас-Ме-Насас-, -Ме-Насас-Ме-асас-, где Ме= In^{3+}, Sn^{4+}, Sb^{3+} вследствие способности ацетилацетона выступать в качестве мостикового лиганда [10]. Уменьшение η [9] возможно происходит за счет разрушения структуры растворителя в результате воздействия на Насас электрического поля ионов Me^{n+}, Cl^{-}.

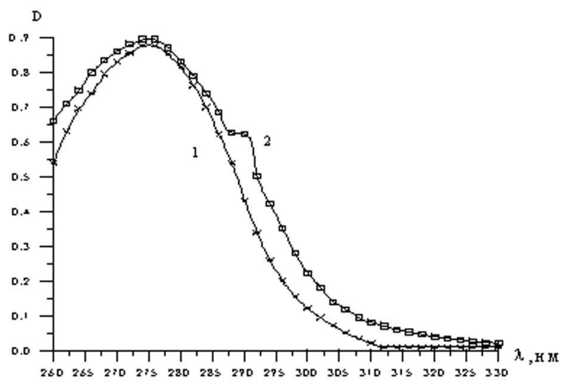


Рис. 2. *Поглощение ПОРКС в УФ-области. 1) ПОРКС-1; 2) ПОРКС-2*

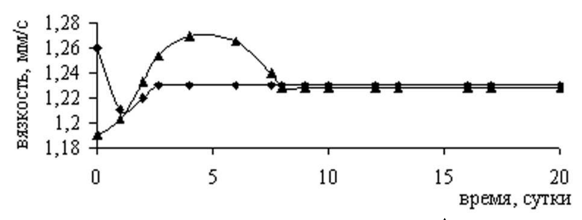
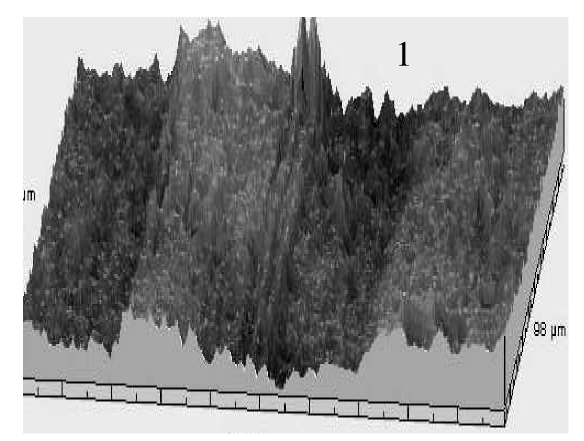


Рис. 3. *Изменение вязкости во времени: ▲ – ПОРКС-2, ♦ – ПОРКС-1*

Ориентация молекул Насас в поле ионов приводит к росту вязкости. Снижение вязкости в ПОРКС-2 может быть связано с разрушением ассоциатов за счет образования взаимно ориентированных координационно-насыщенных молекул [11] ацетилацетонатов сурьмы хелатного строения с координационным числом 6. Отличие строения комплексных частиц в ПОРКС сказывается на свойствах и морфологии пленок.

В табл. 2 приведены основные физические свойства пленок из которых следует, что поверхностное сопротивление *R* тонкопленочных покрытий In_2O_3:Sn меньше, а прозрачность *T* и толщина *d* больше соответствующих значений для SnO_2:Sb. Более толстые пленки In_2O_3:Sn (*d*=400...600 нм) характеризуются укрупнением размера поверхностных неоднородностей *h* до 520 нм (табл. 2) и меньшей пористостью (рис. 4). Согласно рентгено-дифрактометрическим данным эти неоднородности состоят из кристаллитов со средним размером 25±5 нм.



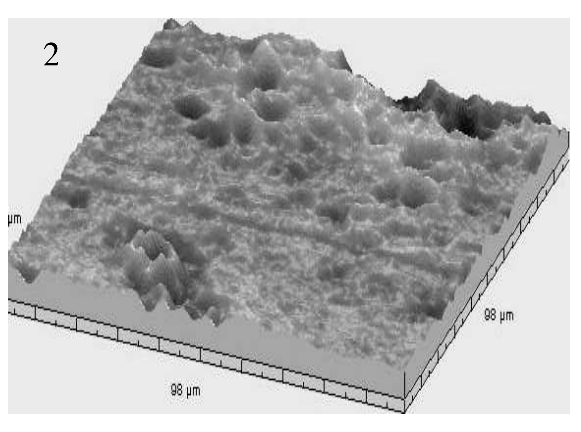


Рис. 4. *Морфология поверхности пленок. 1) SnO_2:Sb; 2) In_2O_3:Sn*

Пленки SnO_2:Sb характеризуются большей пористостью и неравномерностью по толщине, рис. 4, (*d*=120...510 нм) при среднем размере неоднородностей 125 нм и размере кристаллитов 10±5 нм.

Данные факты, вероятно, связаны с различным строением комплексных ионов ПОРКС. Формирование оксидной пленки происходит за счет термической деструкции высушенного ПОРКС на подложке при 873 K. В комплексной частице $[Sb(acac)_n(Hacac)_m]^{2+}$ (ПОРКС-2) в отличие от комплексных частиц $[Sn(Hacac)_n]^{4+}$ и $[In(Hacac)_n]^{3+}$ между Sb^{3+} и диссоциированным ацетилацетоном связь образуется по обменному механизму, пос-

Таблица 2. *Физические свойства полученных пленок*

Кол-во слоев	In_2O_3:Sn				SnO_2:Sb			
	R, кОм	*T*, %	*d*, нм	$h_{ср}$, нм	*R*, кОм	*T*, %	*d*, нм	$h_{ср}$, нм
1	80...90	95	66...100	205	9000...5000	92	40...70	42
2	1,5...1,6	–	90...150	–	250...190	–	45...140	–
3	0,7...0,8	94	130...200	420	90...80	87	70...140	88
4	0,5...0,6	–	190...270	–	45...40	–	80...340	–
5	0,4...0,5	–	260...400	–	20...10	–	100...420	–
6	0,3...0,4	90	400...600	520	15...10	82	120...150	125

кольку такая связь более прочная и требует большего времени и энергетических затрат для разрушения $[Sb(acac)_n(Hacac)_m]^{2+}$. Возможно, поскольку при формировании оксидного каркаса SnO_2:Sb затруднено удаление остатков продуктов разложения, что увеличивает пористость пленки. Кроме того, координационно-насыщенный ацетилацетонатный комплекс сурьмы (III) характеризуется высокой летучестью, что может приводить к уменьшению толщины слоя и, соответственно, снижению концентрации носителей заряда за счет снижения общего содержания сурьмы в материале.

Заключение

В результате проведенной работы впервые из пленкообразующих ацетилацетоновых растворов на основе комплексных соединений индия (III), олова (IV), и сурьмы (III) с ацетилацетоном способом "*dip-coating*" получены тонкие пленки In_2O_3:Sn и SnO_2:Sb, с концентрацией легирующего компонента 13 ат. %. Полученные материалы характеризуются прозрачностью не ниже 82 %, толщиной от 40 до 600 нм и сопротивлением 0,3...9000 кОм в зависимости от условий получения. На основании исследований морфологии и физических свойств пленок показано, что они зависят от структуры и свойств ПОРКС. Установлено, что при одинаковых значениях вязкости ПОРКС-1 и ПОРКС-2 и термической обработке пленок, морфология, толщина, а, следовательно, и свойства тонкопленочных материалов In_2O_3:Sn и SnO_2:Sb определяются строением комплексных ионов в исходных пленкообразующих растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайфулин Р.С. Физико-химия неорганических полимеров и композиционных материалов. – М.: Химия, 1990. – 290 с.
2. Циганова С.И., Дягилева Л.М. Реакционная способность β-дикетонатов металлов в реакции термораспада // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – № 4. – С. 334–349.
3. Qiag Wei Haixing, Zheng Yohonh Huang. Direct pattering ITO transparent conductire coating // Solar Energy Materials. 2 Solar Gells. – 2001. – V. 68. – P. 383–390.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – С. 541.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – С. 287–297.
6. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 241 с.
7. Нейланд О.Е., Страдынь Я.П. и др. Строение и таутомерные превращения дикарбонильных соединений. – Рига: Зинатне, 1991. – С. 171–174.
8. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. – Л.: Химия, 1971. – 199 с.
9. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976. – 592 с.
10. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β–дикетонаты. – М.: Мир, 1976. – 592 с.
11. Дюков В.В., Кузнецова С.А., Борило Л.П., Козик В.В. Изучение пленкообразующей способности ацетилацетонатов Sn(II), Zr(IV), Hf(IV) // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, вып. 10. – С. 1578–1591.

УДК 669.28:54